

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 11 NOV 2004  
WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 53 758.9

**Anmeldetag:** 17. November 2003

**Anmelder/Inhaber:** Merck Patent GmbH, 64293 Darmstadt/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen

**IPC:** C 07 F, B 01 J, B 01 F

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 21. April 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Faust

*BEST AVAILABLE COPY*

**Merck Patent Gesellschaft  
mit beschränkter Haftung  
64271 Darmstadt**

**Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen  
mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen**

Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen  
mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen enthaltend Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen, sowie die mit diesem Verfahren hergestellten Salze und ihre Verwendung als ionische Flüssigkeiten.
- 10 Quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze werden typischerweise durch Alkylierung von Aminen oder Phosphinen hergestellt. Hierzu werden verschiedene Alkylierungsmittel wie zum Beispiel Alkylhalogenide, Alkylsulfate, Alkyltriflate u.a. verwendet. Dieses Verfahren kann auch auf die Synthese von Salzen mit heterocyclischen Kationen angewendet werden. Nachteilig bei
- 15 diesem Verfahren sind die hohen Kosten des Alkylierungsmittels, die Giftigkeit dieser Alkylierungsmittel (Dimethylsulfat beispielsweise ist sehr giftig). Ferner sind über dieses Verfahren nur Salze mit bestimmten Anionen erhältlich. Um Salze mit anderen Anionen zu erhalten, ist als zusätzlicher Schritt ein
- 20 Ionenaustausch notwendig, indem das Salz mit einer Broensted-Säure oder einem Metallsalz umgesetzt wird. Hierdurch wird die Synthese organischer Salze mit bestimmten Anionen sehr teuer.

In den letzten Jahren ist das Interesse an organischen Salzen, die einen sehr niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, gewachsen. Diese Verbindungen finden 25 aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes vermehrt als ionische Flüssigkeiten Anwendung, wie einige Review-Artikel der letzten Jahre belegen (P. Wasserscheid, W. Keim, "Ionische Flüssigkeiten - neue Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse", Angew. Chem. 112 (2000) S. 3926-3945; R. Sheldon, "Catalytic reactions in ionic liquids", Chem. Commun. 2001, S. 2399-30 2407; M. J. Earle, K. R. Sheldon, "Ionic liquids. Green solvent for the future",

Pure Appl. Chem. 72, Nr. 7 (1999), S. 1391-1398; T. Welton, "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions", J. of Fluorine Chem. 105 (2000) S. 221-227). Der Ausdruck ionische Flüssigkeit impliziert dabei, dass die Verbindung bei Raumtemperatur oder bei relativ

5 niedrigen Temperaturen flüssig ist. Darüber hinaus enthält sie ein organisches Kation, wie zum Beispiel Tetraalkylammonium-, Tetraalkylphosphonium-, N-Alkylipyridinium-, 1,3-Dialkylimidazolium- und Trialkylsulfonium-Kationen, und ein meistens anorganisches Anion, wie

10 beispielsweise  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{ArSO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ .

Die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten, wie zum Beispiel der Schmelzpunkt, die thermische und die elektrochemische Stabilität und die 15 Viskosität, werden stark von der Natur des Anions und der des Kations beeinflusst. Die Polarität und die Hydrophilie bzw. Lipophilie können durch die Wahl eines geeigneten Kation/Anion-Paars eingestellt werden. Jedes neue Anion und jedes neue Kation eröffnet weitere Möglichkeiten für das Tuning der Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten.

20 Für die praktische Anwendung der ionischen Flüssigkeiten ist die Wirtschaftlichkeit, d.h. der Preis, ausschlaggebend. Und hiernach zu urteilen, d.h. aufgrund ihrer sehr hohen Herstellungskosten, sind die derzeit bekannten ionischen Flüssigkeiten nicht vergleichbar mit normalen organischen 25 Lösungsmitteln. Daher ist die Entwicklung neuer Verfahren, die die Herstellungskosten ionischer Flüssigkeiten reduzieren, sehr wichtig.

Vor kurzem wurde ein Verfahren zu Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure (DE 102 169 97) entwickelt. Die 30 Neutralisierung dieser Säuren mit organischen Basen, zum Beispiel

- Tetrabutylammoniumhydroxid, führt zur Bildung der korrespondierenden Salze. Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure kann ferner für die Umwandlung von organischen Chloriden in organische Salze mit einem Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion unter Freisetzung von HCl verwendet
- 5 werden. Aber auch hierbei ist vorab die Synthese der korrespondierenden Chloride (oder Bromide) über den oben beschriebenen Alkylierungsprozess oder die Verwendung teurer Alkylammonium- oder Alkylphosphonium-hydroxide notwendig.
- 10 Im Stand der Technik ist die Reaktion von Tris(heptafluorpropyl)-phosphinoxid mit Methanol bekannt, die zu der Bildung von Dimethylether und Bis(heptafluorpropyl)-phosphinsäure führt (N. V. Pavlenko, et al., J. Gen. Chem. USSR (engl. Transl.), 59, Nr. 3 (1989) S. 474-476). Die Bildung dieses Produktes wurde mit der intermediären Bildung des Dimethylesters der
- 15 Bis(heptafluorpropyl)-phosphinsäure erklärt, die dann das Edukt Methanol zum Dimethylether alkyliert.
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein technisches und wirtschaftlich vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Salzen mit Bis(perfluoralkyl)-phosphinat-Anionen anzugeben, das die Nachteile des Standes der Technik
- 20 nicht aufweist. Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren bereit zu stellen, das gute Ausbeuten aufweist sowie einfacher und kostengünstiger ist als die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.
- 25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruchs und der nebengeordneten Ansprüche gelöst.
- Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass Tris(perfluoralkyl)-phosphinoxid durch einfache Umsetzung mit einem Alkohol und einer organischen Base, die stärker basisch als der Alkohol ist, das entsprechende Salz mit einem
- 30 Bis(perfluoralkyl)-phosphinat-Anion in guten Ausbeuten bildet.

Durch die Gegenwart einer stärkeren Base als des Alkohols wird die unerwünschte Bildung des Dialkylethers unterdrückt und es werden die korrespondierenden organischen Salze mit dem Bis(perfluoralkyl)-phosphinat-

5 Anion gebildet.

Die Monohydroperfluoralkane, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Nebenprodukt entstehen, sind ebenfalls wertvolle Substanzen. Sie können isoliert und für verschiedene Anwendungen, wie zum Beispiel wie in der DE

10 102 16 995 angegeben, benutzt werden.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen daher praktisch keine überflüssigen Substanzen, die entsorgt werden müßten. Ferner ist das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der verwendeten Edukte und des nur 15 einen Reaktionsschrittes kostengünstig durchzuführen.

Vorteilhafterweise können durch das erfindungsgemäße Verfahren Verbindungen mit einem Bis(perfluoralkyl)-phosphinat-Anion in nur einem Verfahrensschritt hergestellt werden. Auch sind als Edukte für die neu 20 eingeführte Alkylgruppe des Kations keine teureren Alkylierungsmittel notwendig, sondern billige Alkohole geeignet.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen umfaßt somit zumindest die Umsetzung 25 von einem Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid mit einem Alkohol und einer organischen Base, die stärker basisch ist als der Alkohol.

In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahren wird als organische Base eine Verbindung der allgemeinen Formel (1),

$R_3X$  (1)

oder der allgemeinen Formel (2),

5

$R_2Y$  (2)

eingesetzt wird. Dabei bedeuten:

X  $\equiv N, \equiv P, =C=N-, =C=P-$

10

Y  $=O, =S, =Se, =C=O, =C=S, =C=Se$

R -H für Y  $\neq$  O und wobei im Fall der Formel (2) nicht alle R gleichzeitig H sein dürfen,

15

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen  
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und  
einer oder mehreren Doppelbindungen

geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und  
einer oder mehreren Dreifachbindungen

20

gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl  
mit 3-7 C-Atomen, insbesondere Phenyl,  
das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,

wobei die R jeweils gleich oder verschieden sind,

25

wobei die R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander  
verbunden sein können,

wobei ein oder mehrere R teilweise oder vollständig mit Halogenen,  
insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder -NO<sub>2</sub>,

30

substituiert sein können

und wobei ein oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des R durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -S-, -S(O)-, -S(O)NH-, -S(O)NR'-, -S(O)O-, -S(O)<sub>2</sub>-, -S(O)<sub>2</sub>O-, -S(O)<sub>2</sub>NH-, -S(O)<sub>2</sub>NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PH-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O- und -PR'<sub>2</sub>=N- mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus, ersetzt sein können.

Als Substituenten R der erfindungsgemäß verwendeten organischen Basen kommen somit neben Wasserstoff in Frage: C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkylgruppen, und gesättigte oder ungesättigte, d.h. auch aromatische, C<sub>3</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkylgruppen, die mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylgruppen substituiert sein können, insbesondere Phenyl. Für den Fall, dass es sich um eine Base der Formel (2) handelt, dürfen jedoch nicht alle R gleichzeitig Wasserstoff sein, d.h. bei der Base darf es sich nicht um H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S oder H<sub>2</sub>Se handeln.

Die drei bzw. zwei Substituenten R der organischen Base können dabei gleich oder verschieden sein. Die Substituenten R können auch paarweise derart verbunden sein, dass bi- oder polycyclische Basen entstehen.

Die Substituenten können teilweise oder vollständig mit Halogenatomen, insbesondere mit F und/oder Cl, oder teilweise mit CN oder NO<sub>2</sub> substituiert sein. Ferner können die Substituenten R ein oder zwei, einander nicht benachbarte Heteroatome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe O, C(O), C(O)O, C(O)NH, C(O)NR', S, S(O), S(O)NH, S(O)NR', S(O)O, SO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>NH, SO<sub>2</sub>NR', N, N=N, NH, NR', PH, PR', P(O)R', P(O)R'O, OP(O)R'O und PR'<sub>2</sub>=N enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder

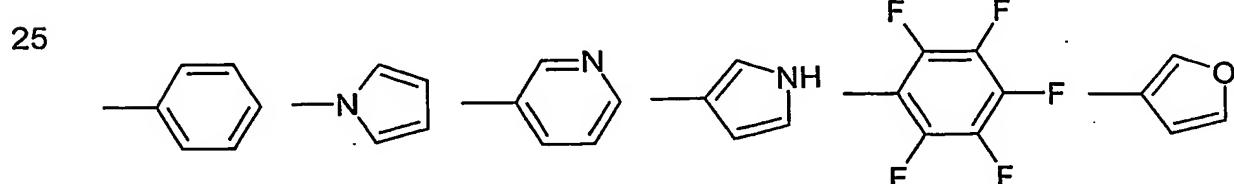
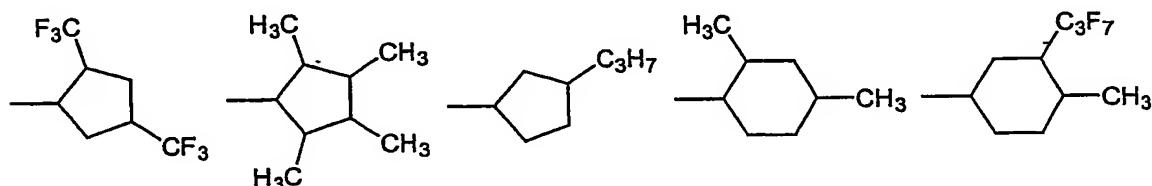
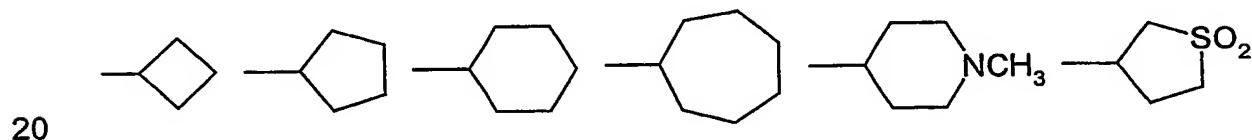
perfluoriertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus, sein kann.

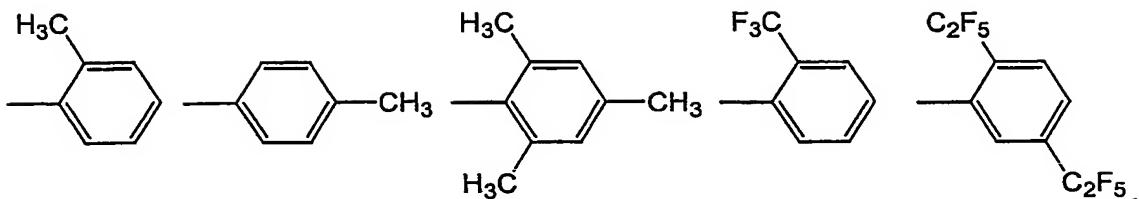
- 5 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für Substituenten R der erfindungsgemäß verwendeten organischen Basen:

-CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>, -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>,  
-C<sub>9</sub>H<sub>19</sub>, -C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, -C<sub>20</sub>H<sub>41</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>,  
-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -SCH<sub>3</sub>, -SCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>SCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,

- 10 -S(O)CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -OSO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>N(H)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(H)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  
-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)CH<sub>3</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)CF<sub>3</sub>,  
-O-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>-O-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -S-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-N(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, -C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,  
-CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -CFH<sub>2</sub>, -CHF<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>H<sub>3</sub>, -C<sub>3</sub>FH<sub>6</sub>,  
-CH<sub>2</sub>C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -C(CFH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, -CHO, -C(O)OH, -CH<sub>2</sub>C(O)OH, -CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub>,

- 15 -CH<sub>2</sub>C(O)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>C(O)OCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C(O)OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C(O)CH<sub>3</sub>, -C(O)OCH<sub>3</sub>,  
-CH=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, -CH=CHCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>3</sub>,  
-O-CH=CH<sub>2</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, -C≡CH, -CH<sub>2</sub>C≡CH, -C≡CCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>C≡CCH<sub>3</sub>,





5

Die Auswahl einer geeigneten Base für das erfindungsgemäße Verfahren bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten. Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäß Basen, die ausgewählt aus der Gruppe  $(C_2H_5)_3N$ ,  $(C_2H_5)_2NH$ ,  $(C_2H_5)_3P$ ,  $(C_2H_5O)_3P$ ,  $(C_4H_9)_3P$ ,  $CH_3-S-CH_3$ ,  $(CH_3)_2N-C(O)-N(CH_3)_2$ ,  $C_6H_5-Se-C_6H_5$ , Pyridin, Imidazol, Benzoxazol, Benzothiazol, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Anilin, N,N-Dimethylanilin, Benzylamin, N-Ethylbenzylamin und Diphenylsulfid sind.

10

Der geeignete Alkohol wird so ausgewählt, dass nach der Alkylierung der verwendeten Base das gewünschte Kation entsteht. Die entsprechende Auswahl bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten. Als Alkohol wird ohne Einschränkung der Allgemeinheit für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt ein aliphatischer Alkohol verwendet. Besonders bevorzugt sind Verfahrensvarianten, bei denen ein Alkohol eingesetzt wird, der aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Butanol, Hexanol und Benzylalkohol ausgewählt ist.

20

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Tris(perfluoralkyl)-phosphinoxide kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise werden diese Verbindungen durch Umsetzung mit Hexamethyldisiloxan (V. Ya. Semenii et al., J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.) 55, Nr. 12 (1985), 2415-2417) hergestellt. Die entsprechenden Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.

25

Erfindungsgemäß können auch Mischungen aus zwei oder mehr Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden verwendet werden. Vorzugsweise wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nur ein Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid umgesetzt.

5

Die erfindungsgemäß verwendeten Tris(perfluoralkyl)phosphoxide oder deren korrespondierende Derivate besitzen drei Perfluoralkylgruppen, die gleich oder verschieden sind. Bevorzugt werden Tris(perfluoralkyl)phosphoxide mit jeweils gleichen Perfluoralkylgruppen verwendet.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid eingesetzt, bei dem die Perfluoralkylgruppen 1 bis 20 C-Atome enthalten und geradkettig oder verzweigt sind. Besonders bevorzugt sind Edukte, deren Perfluoralkylgruppen 15 bis 12 C-Atome besitzen.

15

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird als Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe  $(CF_3)_3P(O)$ ,  $(C_2F_5)_3P(O)$ ,  $(C_3F_7)_3P(O)$  und  $(C_4F_9)_3P(O)$  verwendet.

20

Als Reaktionsmedium eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise ein übliches, dem Fachmann bekanntes polares Lösungsmittel. Alternativ kann das erfindungsgemäße Verfahren auch ohne Lösungsmittel durchgeführt. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird als polares Lösungsmittel besonders bevorzugt Dichlormethan, 1,2-Dimethoxyethan oder eine Mischung davon verwendet.

Die Temperatur, bei der die Umsetzung erfindungsgemäß bevorzugt durchgeführt wird, liegt zwischen -20° C und 200° C. Besonders bevorzugt wird

30

die Umsetzung bei einer Temperatur von 0° C bis 100° C durchgeführt. Ganz besonders bevorzugt ist als Reaktionstemperatur die Raumtemperatur.

5 In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ohne Überschuss oder mit bis zu fünfachen Überschuss von einem der Reaktanden bezogen auf die molare Menge durchgeführt. Besonders bevorzugt wird die Umsetzung mit annähernd äquimolaren Mengen der Edukte durchgeführt.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten organischen Salze mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen.

15 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen besitzen salzartigen Charakter, relativ niedrige Schmelzpunkte (meist unter 100°C) und können als ionische Flüssigkeiten verwendet werden.

20 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Salze können als Lösungsmittel für viele synthetische oder katalytische Reaktionen eingesetzt werden, z.B. Friedel-Crafts-Acylierung und -Alkylierung, Diels-Alder-Reaktionen, Cycloadditionen, Hydrogenierungs- und Oxidationsreaktionen, Heck-Reaktionen, Suzuki-Kupplungen, Hydroformulierungen.

25 Auch der Einsatz der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen als nichtwässriger Elektrolyt gegebenenfalls in Kombination mit anderen, dem Fachmann bekannten Elektrolyten oder als Leitsalz in elektrochemischen Zellen ist möglich.

30 Daneben können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Salze als nichtwässrige polare Substanzen in geeigneten Reaktionen als Phasentransferkatalysator, als Sulfactant (surface active agent =

grenzflächenaktive Stoffe), als Tensid oder als Medium zur Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren verwendet werden.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten

5 Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die

10 bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

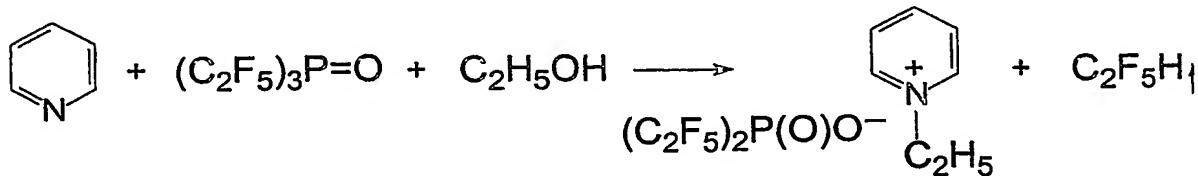
Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln bei

15 20°C an einem Bruker Avance 300 Spektrometer mit einem 5 mm Breitbandkopf  $^1\text{H}/\text{BB}$  mit Deuterium Lock gemessen. Die Messfrequenzen der verschiedenen Kerne sind:  $^1\text{H}$ : 300,13 MHz,  $^{11}\text{B}$ : 96,92 MHz,  $^{19}\text{F}$ : 282,41 MHz und  $^{31}\text{P}$ : 121,49 MHz. Die Methode der Referenzierung wird bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

20

### Beispiel 1

25



30

15.69 g (38.8 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$ , werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem auf -65 bis -70°C abgekühlten Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm<sup>3</sup> Dichlormethan und 3.09 g (39.1

mmol) Pyridin vermischt. Bei Raumtemperatur werden 1.85 g (40.2 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Der Rückflußkühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der 5 Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 14.56 g eines tiefroten, sehr viskosen Materials werden erhalten. Die Ausbeute an N-Ethylpyridinium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 91.7 %.

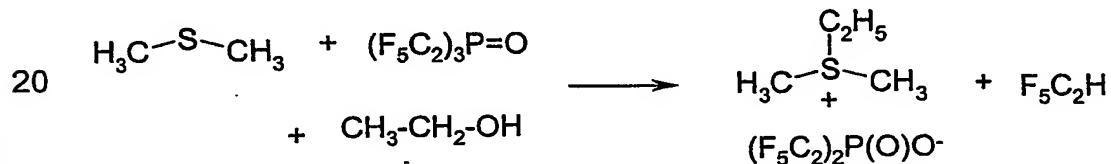
<sup>19</sup>F NMR (Referenz: CCl<sub>3</sub>F – interner Standard; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) :

10 -80.13 m (2CF<sub>3</sub>); -124.81 dm (2CF<sub>2</sub>); <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 67 Hz.

<sup>1</sup>H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : 1.59 t (CH<sub>3</sub>); 4.59 q (CH<sub>2</sub>); 8.03 m (2CH) ; 8.50 tt (CH) ; 8.78 m (2CH) ; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz ; <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.2 Hz.

<sup>31</sup>P NMR (Referenz: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -2.19 quin. ; 15 <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 67 Hz.

### Beispiel 2

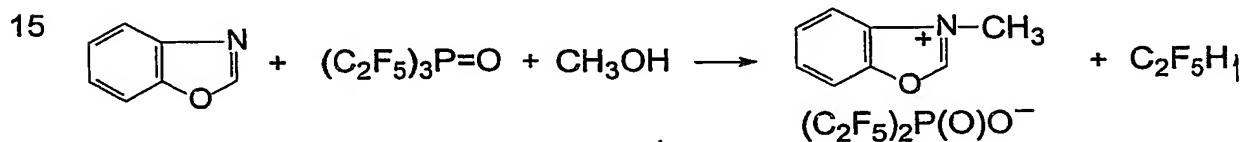


4.92 g (12.2 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm<sup>3</sup> 1,2-Dimethoxyethan und 0.775 g (12.5 mmol) Dimethylsulfid vermischt. Bei 25 Raumtemperatur werden 0.560 g (12.2 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 1 Minute zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden unter Rückflußkühler gekocht und das 1,2-Dimethoxyethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im 30 Vakuum getrocknet. 14.56 g eines tiefroten, sehr viskosen Materials werden erhalten. Die Ausbeute an N-Ethylpyridinium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 91.7 %.

Vakuum von 1.4 Pa bei 40° C getrocknet. 4.18 g eines festen Materials werden erhalten. Die Ausbeute an Ethyldimethylsulphonium-Bis(pentafluoreethyl)phosphinat ist 87.4 %.

- 5  $^{19}\text{F}$  NMR (Referenz:  $\text{CCl}_3\text{F}$  – interner Standard; Lösungsmittel:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) :  
 $-80.19\text{ m}$  ( $2\text{CF}_3$ );  $-124.96\text{ dm}$  ( $2\text{CF}_2$ );  $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 69\text{ Hz}$ .  
 $^1\text{H}$  NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) :  $1.37\text{ t}$  ( $\text{CH}_3$ );  $2.81\text{ s}$  ( $2\text{CH}_3$ );  
 $3.28\text{ q}$  ( $\text{CH}_2$ );  $^3\text{J}_{\text{H},\text{H}} = 7.4\text{ Hz}$ .  
 $^{31}\text{P}$  NMR (Referenz: 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; Lösungsmittel:  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) :  $-1.86\text{ quin.}$  ;
- 10  $^2\text{J}_{\text{P},\text{F}} = 69\text{ Hz}$ .

### Beispiel 3



- 9.40 g (23.3 mmol) Tris(pentafluoreethyl)phosphinoxid,  $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P=O}$ , werden in  
20 einem 50 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist, mit  $20\text{ cm}^3$  trockenem 1,2-Dimethoxyethan und 2.77 g (23.3 mmol) Benzoxazol vermischt. Bei Raumtemperatur werden 0.745 g (23.3 mmol) Methanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde gerührt und das 1,2-Dimethoxyethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 40° C getrocknet. 9.44 g eines festen Materials werden erhalten (Schmelzpunkt 78-79° C). Die Ausbeute an N-Methylbenzoxazolium-Bis(pentafluoreethyl)phosphinat ist 93.1 %.

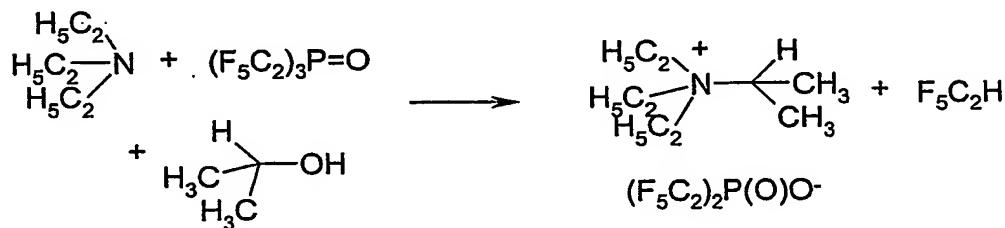
<sup>19</sup>F NMR (Referenz: CCl<sub>3</sub>F – interner Standard; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -80.16 m (2CF<sub>3</sub>); -124.93 dm (2CF<sub>2</sub>); <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 71 Hz.

<sup>1</sup>H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : 4.20 d (CH<sub>3</sub>); 7.85 m (2CH) ; 8.01 m (2CH) ; 10.05 br. s (CH) ; <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.0 Hz.

5     <sup>31</sup>P NMR (Referenz: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -1.77 quin. ; <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 71 Hz.

#### Beispiel 4

10



15

9.30 g (23.0 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler und einem Magnetrührer ausgestattet ist, mit 8.34 g (82.4 mmol) Triethylamin vermischt. Zu dieser Reaktionsmischung werden bei 0° C (Eisbad-Kühlung) 1.41 g (23.5 mmol) i-Propanol unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei 0° C und 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Produkte werden im Hochvakuum von 1.4 Pa bei 50° C entfernt. 9.25 g eines festen Materials, bestehend aus 37 % Triethylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat und 63 % Triethyl-i-propylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat werden erhalten.

30

Zur Isolierung des Triethyl-i-propylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinats wird diese Mischung in 15 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und mit wässriger KOH (0.477 g KOH in 5 cm<sup>3</sup> Wasser) bei Raumtemperatur behandelt. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird im Hochvakuum (1.4 Pa)

bei 50° C drei Stunden getrocknet. 8.70 g eines festen Materials, die erhalten werden, werden in 15 cm<sup>3</sup> Dichlormethan suspendiert, das Sediment wird abfiltriert und zweimal mit 5 cm<sup>3</sup> Dichlormethan auf dem Filter gewaschen.

Nach der Entfernung des Dichlormethans werden 5.9 g eines festen Salzes

5 erhalten. Die Ausbeute an Triethyl-i-propylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 57.7 % bezogen auf Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid.

<sup>19</sup>F NMR (Referenz: CCl<sub>3</sub>F – interner Standard; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -80.18

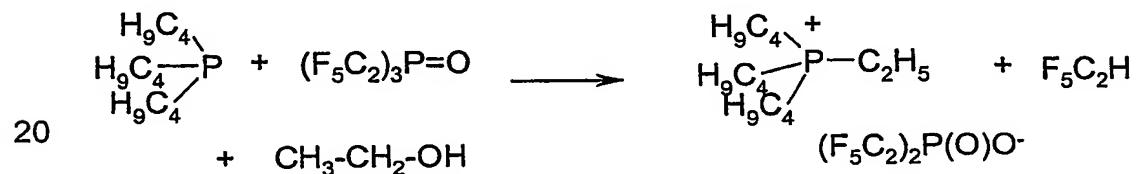
10 m (2CF<sub>3</sub>); -124.89 dm (2CF<sub>2</sub>); <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 66 Hz.

<sup>1</sup>H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : 1.29 tm (3CH<sub>3</sub>); 1.38 dm (2CH<sub>3</sub>); 3.31 q (3CH<sub>2</sub>); 3.71 hep. (CH); <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7 Hz.

<sup>31</sup>P NMR (Referenz: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -2.32 quin. (1P) ; <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 66 Hz.

15

### Beispiel 5



12.00 g (29.7 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem bei minus 65 bis minus 70° C gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm<sup>3</sup> Dichlormethan und 6.00 g (29.7 mmol) Tributylphosphin vermischt. Bei Raumtemperatur werden 1.37 g (29.7 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 3 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 15.60 g eines

30

festen Materials werden erhalten (Schmelzpunkt 42–43° C). Die Ausbeute an Ethyltributylphosphonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 98.7 %.

<sup>19</sup>F NMR (Referenz: CCl<sub>3</sub>F – interner Standard; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -80.21

5 m (2CF<sub>3</sub>); -124.89 dm (2CF<sub>2</sub>); <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 65 Hz.

<sup>1</sup>H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : 0.94 t (3CH<sub>3</sub>); 1.17 dt

(CH<sub>3</sub>); 1.46 m (6CH<sub>2</sub>); 2.11 m (3CH<sub>2</sub>); 2.15 dq (CH<sub>2</sub>); <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz ; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz ;

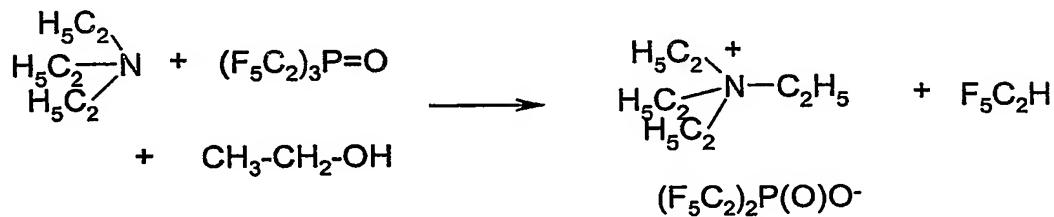
<sup>3</sup>J<sub>P,H</sub> = 13.0 Hz ; <sup>4</sup>J<sub>P,H</sub> = 18.2 Hz.

10 <sup>31</sup>P NMR (Referenz: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : 34.73 br. s (1P);

-2.39 quin. (1P) ; <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 65 Hz.

### Beispiel 6

15



20

25

12.62 g (31.2 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem bei minus 65 bis minus 70° C gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm<sup>3</sup> Dichlormethan und 3.16 g (31.2 mmol) Triethylamin vermischt. Bei Raumtemperatur werden 1.44 g (31.2 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 3 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 13.07 g eines festen Materials werden erhalten (Schmelzpunkt 103–105° C). Die Ausbeute an Tetraethylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 97.1 %.

30

<sup>19</sup>F NMR (Referenz: CCl<sub>3</sub>F – interner Standard; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -80.23

m (2CF<sub>3</sub>); -124.94 dm (2CF<sub>2</sub>); <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 65 Hz.

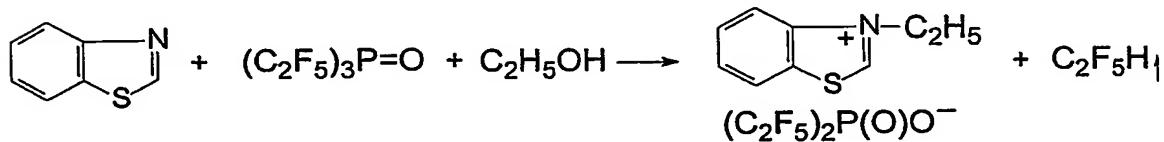
<sup>1</sup>H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : 1.20 tm (CH<sub>3</sub>); 3.18 q

5 (CH<sub>2</sub>); <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz .

<sup>31</sup>P NMR (Referenz: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -2.33 quin. ;

<sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 65 Hz.

## 10 Beispiel 7



15

10.74 g (26.6 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem bei minus 65 bis minus 70° C gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm<sup>3</sup> Dichlormethan und 3.53 g (26.1 mmol) Benzothiazol vermischt. Bei Raumtemperatur werden 1.22 g (26.5 mmol)

20 Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 13.07 g eines festen Materials werden erhalten (Schmelzpunkt 76-77° C). Die Ausbeute an N-  
25 Ethylbenzothiazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 82.0 % bezogen auf Benzothiazol.

<sup>19</sup>F NMR (Referenz: CCl<sub>3</sub>F – interner Standard; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -80.08

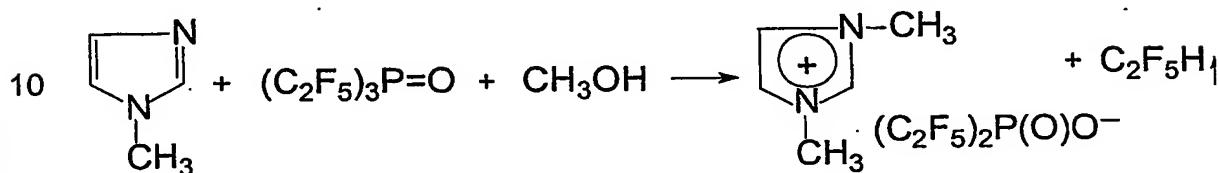
m (2CF<sub>3</sub>); -124.81 dm (2CF<sub>2</sub>); <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 67 Hz.

<sup>1</sup>H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : 1.66 t (CH<sub>3</sub>); 4.81 q (CH<sub>2</sub>); 7.88 m (2CH) ; 8.30 m (2CH) ; 10.34 s. (CH) ; <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz .

<sup>31</sup>P NMR (Referenz: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -2.00 quin. ; <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 67 Hz.

5

### Beispiel 8



15 20.49 g (50.7 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O, werden in einem 100 ml Kolben, der mit einem bei minus 65 bis minus 70° C gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 30 cm<sup>3</sup> Dichlormethan und 4.16 g (50.7 mmol) N-Methylimidazol vermischt. Bei Raumtemperatur werden 1.623 g (50.7 mmol) Methanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der 20 Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 19.23 g eines festen Materials werden erhalten. Die Ausbeute an N,N-Dimethylimidazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 95.2 % (Schmelzpunkt 35-37° C).

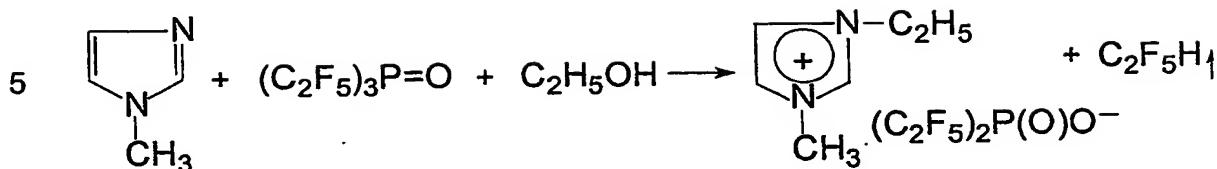
25 <sup>19</sup>F NMR (Referenz: CCl<sub>3</sub>F – interner Standard; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -80.18 m (2CF<sub>3</sub>); -124.90 dm (2CF<sub>2</sub>); <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 66 Hz.

<sup>1</sup>H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : 3.84 d (2CH<sub>3</sub>); 7.37 d (2CH) ; 8.61 br. s. (CH) ; <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz ; <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.6 Hz.

<sup>31</sup>P NMR (Referenz: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -2.16 quin. ; <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 66 Hz.

30

## Beispiel 9

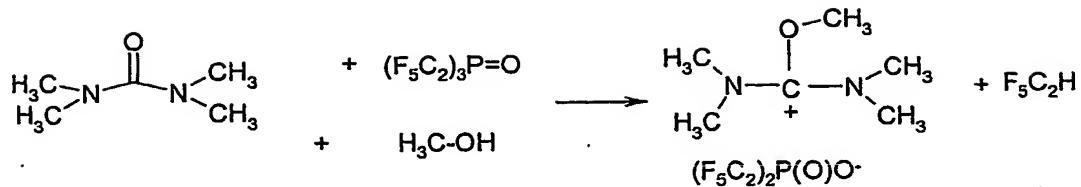


10      23.22 g (57.5 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid,  $(C_2F_5)_3P=O$ , werden in einem 100 ml Kolben, der mit einem bei minus 65 bis minus 70° C gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 30 cm<sup>3</sup> Dichlormethan und 4.72 g (57.5 mmol) N-Methylimidazol vermischt. Bei Raumtemperatur werden 2.643 g (57.4 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der 15      Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 21.97 g eines flüssigen Materials werden erhalten. Die Ausbeute an N-Methyl-N-ethyliimidazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 92.9 %.

20      <sup>19</sup>F NMR (Referenz:  $CCl_3F$  – interner Standard; Lösungsmittel:  $CD_3CN$ ) : -80.17 m ( $2CF_3$ ); -124.90 dm ( $2CF_2$ );  $^2J_{P,F} = 66$  Hz.  
 25      <sup>1</sup>H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel:  $CD_3CN$ ) : 1.47 t ( $CH_3$ ); 3.87 s ( $CH_3$ ); 4.21 q ( $CH_2$ ); 7.48 dd ( $CH$ ); 7.56 dd ( $CH$ ); 9.01 br. s. ( $CH$ );  $^3J_{H,H} = 7.3$  Hz;  $J_{H,H} = 1.8$  Hz.  
<sup>31</sup>P NMR (Referenz: 85 %  $H_3PO_4$ ; Lösungsmittel:  $CD_3CN$ ) : -2.07 quin. ;  $^2J_{P,F} = 67$  Hz.

## Beispiel 10

- 20 -



5

6.72 g (16.6 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P=O, werden in einem 25 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 15 cm<sup>3</sup> Dimethoxyethan und 1.93 g (16.6 mmol) Tetramethylharnstoff vermischt. Zu dieser Mischung werden 0.532 g (16.6 mmol) Methanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden gekocht und alle flüchtigen Produkte werden im Hochvakuum (1.4 Pa) bei 50° C entfernt. 6.59 g einer viskosen Flüssigkeit werden erhalten. Die Ausbeute an 2-Methyl-1,1,3,3-tetramethylisouronium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 91.9 %.

15

<sup>19</sup>F NMR (Referenz: CCl<sub>3</sub>F – interner Standard; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -80.21 m (2CF<sub>3</sub>); -124.91 dm (2CF<sub>2</sub>); <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 67 Hz.

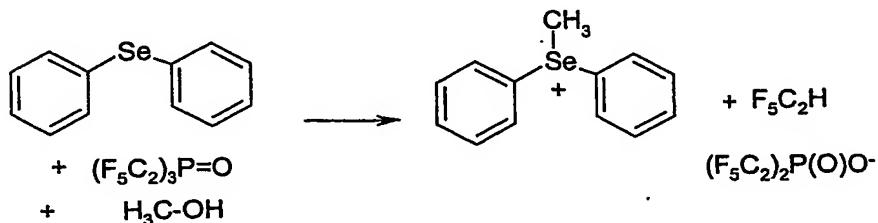
<sup>1</sup>H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : 3.05 s (4CH<sub>3</sub>); 4.05 s (OCH<sub>3</sub>).

20

<sup>31</sup>P NMR (Referenz: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN) : -2.12 quin. ; <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 67 Hz.

### Beispiel 11

25



30

6.08 g (15.05 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid,  $(C_2F_5)_3P=O$ , werden in einem 25 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 15 cm<sup>3</sup> Dimethoxyethan und 3.51 g (15.05 mmol) Diphenylselenid vermischt. Zu dieser Mischung werden 0.482 g (15.05 mmol) Methanol unter Rühren der

- 5 Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 8 Stunden gekocht und alle flüchtigen Produkte werden im Hochvakuum (1.4 Pa) bei 50° C entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen (drei Mal mit 5 cm<sup>3</sup>) und im Vakuum von 1.4 Pa bei 50° C eine Stunde getrocknet. 4.06 g einer gelbgrünen viskosen Flüssigkeit werden  
10 erhalten. Die Ausbeute an Methylidiphenylselenonium-  
Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 49.2 %.

<sup>19</sup>F NMR (Referenz: CCl<sub>3</sub>F – interner Standard; CD<sub>3</sub>CN-Film) : -80.16 m (2CF<sub>3</sub>);  
-124.84 dm (2CF<sub>2</sub>); <sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 77 Hz.

- 15 <sup>1</sup>H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN-Film) : 3.39 s (CH<sub>3</sub>); 7.60-7.80 m (2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).  
<sup>31</sup>P NMR (Referenz: 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN-Film) : -1.15 quin. ;  
<sup>2</sup>J<sub>P,F</sub> = 77 Hz.

20

25

30

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen umfassend zumindest die Umsetzung von einem Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid mit einem Alkohol und einer organischen Base, die stärker basisch ist als der Alkohol.
2. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Base eine Verbindung der allgemeinen Formel (1),

$R_3X$  (1)

oder der allgemeinen Formel (2),

15  $R_2Y$  (2)

eingesetzt wird, worin

20  $X \equiv N, \equiv P, =C=N-, =C=P-$

$Y = O, =S, =Se, =C=O, =C=S, =C=Se$

25  $R -H$  für  $Y \neq O$  und wobei im Fall der Formel (2) nicht alle R gleichzeitig H sein dürfen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen  
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und  
einer oder mehreren Doppelbindungen

geradkettiges oder verzweigtes Alkinyl mit 2-20 C-Atomen und  
einer oder mehreren Dreifachbindungen

30 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl

mit 3-7 C-Atomen, insbesondere Phenyl,  
das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,

wobei die R jeweils gleich oder verschieden sind,

5 wobei die R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander  
verbunden sein können,

10 wobei ein oder mehrere R teilweise oder vollständig mit Halogenen,  
insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit  
-CN oder -NO<sub>2</sub>, substituiert sein können

und wobei ein oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des R durch  
Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -  
C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-,  
15 -S-, -S(O)-, -S(O)NH-, -S(O)NR'-, -S(O)O-, -S(O)<sub>2</sub>-, -S(O)<sub>2</sub>O-,  
-S(O)<sub>2</sub>NH-, -S(O)<sub>2</sub>NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PH-, -PR'-,  
-P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O- und -PR'<sub>2</sub>=N- mit R' = nicht, teilweise  
oder perfluoriertes C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>- bis C<sub>7</sub>-Cycloalkyl, unsubstituiertes  
oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter  
20 Heterocyclus, ersetzt sein können,

bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,

25 dadurch gekennzeichnet, dass als organische Base eine  
Verbindung ausgewählt aus der Gruppe (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P,  
(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>P, CH<sub>3</sub>-S-CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-C(O)-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Se-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>,  
Pyridin, Imidazol, Benzoxazol, Benzothiazol, Pyrrolidin, Piperidin,  
Piperazin, Anilin, N,N-Dimethylanilin, Benzylamin, N-Ethylbenzylamin und  
30 Diphenylsulfid eingesetzt wird.

4. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein aliphatischer Alkohol eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Butanol, Hexanol und Benzylalkohol eingesetzt wird.
6. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid ein Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid eingesetzt wird, bei dem die drei Perfluoralkylgruppen gleich oder verschieden sind.
- 15 7. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid ein Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid eingesetzt wird, bei dem die Perfluoralkylgruppen 1 bis 20 C-Atome, vorzugsweise 1 bis 12 C-Atome, enthalten und geradkettig oder verzweigt sind.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe  $(CF_3)_3P(O)$ ,  $(C_2F_5)_3P(O)$ ,  $(C_3F_7)_3P(O)$  und  $(C_4F_9)_3P(O)$  eingesetzt wird.
9. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in einem polaren Lösungsmittel oder ohne Lösungsmittel durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet, dass als polares Lösungsmittel  
Dichlormethan, 1,2-Dimethoxyethan oder eine Mischung davon verwendet  
wird.
- 5 11. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit  
Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer  
Temperatur von -20° C bis 200°C durchgeführt wird.
- 10 12. Verfahren nach Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer  
Temperatur von 0° C bis 100°C, bevorzugt bei Raumtemperatur,  
durchgeführt wird.
- 15 13. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit  
Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung ohne  
Überschuss oder mit einem bis zu fünffachen Überschuss von einem der  
Reaktanden bezogen auf die molare Menge oder mit annähernd  
äquimolaren Mengen der Edukte durchgeführt wird.
- 20 14. Organisches Salz mit einem Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion hergestellt  
nach einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 25 15. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten  
organischen Salzes mit einem Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion als  
ionische Flüssigkeit.
16. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten  
organischen Salzes mit einem Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion als  
Phasentransferkatalysator oder als Tensid.
17. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten  
organischen Salzes mit einem Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion als  
Leitsalz in elektrochemischen Zellen.

### Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
5 organischen Salzen enthaltend Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen  
umfassend zumindest die Umsetzung von einem  
Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid mit einem Alkohol und einer organischen Base,  
die stärker als der Alkohol ist. Ferner betrifft die Erfindung die mit diesem  
Verfahren hergestellten Salze und ihre Verwendung als ionische Flüssigkeiten.

10

15

20

25

30